

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{X}_8$

Топорова Н.М.¹, Шадрин Д.О.¹, Широкалова Е.М.¹, Селезнева Н.В.¹, Баранов Н.В.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург,
toporova.natalia1402@mail.ru

²Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Среди соединений типа M_7X_8 (M - Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni; X - S, Se, Te) наибольшее число работ посвящено исследованию соединения Fe_7S_8 (пирротина) на синтезированных поликристаллических и монокристаллических образцах, а также на образцах природного происхождения [Wang, 2005; Takayama, 2006]. В соединениях M_7X_8 полностью заполненные слои халькогена с гексагональной упаковкой чередуются со слоями металла, в которых присутствуют вакансии. Упорядочение вакансий в катионных слоях приводит к формированию сверхструктур с учетверенным (4C) или утроенным периодом (3C) по сравнению с ячейкой NiAs в направлении перпендикулярном слоям. Исследование влияния замещения железа, в частности, в соединении Fe_7Se_8 атомами переходных металлов показало, что содержание от 3 до 10 ат. % атомов Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni может приводить к сильным изменениям магнитных свойств. Замещение железа титаном или ванадием до 10 ат. % вызывает значительное понижение эффективного магнитного момента в отличие от хрома или марганца, замещение которыми оказывает слабое влияние на магнитные свойства соединения [Terzieff, 1982]. Заметное уменьшение эффективного магнитного момента наблюдалось в образцах, содержащих до 10 ат. % кобальта или никеля. Замещение железа атомами кобальта или ванадия $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ (X = S, Se) может осуществляться во всем интервале концентраций до $y = 7$. Замещение атомами титана является ограниченным концентрацией $y = 4$ для сульфидов и $y = 3$ для селенидов [Baranov, 2014]. В отличие от исходного соединения Fe_7S_8 магнитный и структурный фазовый переходы в соединениях, содержащих титан, происходят при разных температурах и магнитные превращения являются фазовыми переходами второго рода [Baranov, 2015].

Целью настоящей работы является изучение влияния замещения атомов железа ванадием на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{X}_8$, где X - S, Se.

Поликристаллические образцы $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{X}_8$, где ($y=0-7$) были получены методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах по

одностадийной методике при $T = 800$ °C. На последнем этапе синтеза образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS (QuantumDesign) в температурном интервале 2 - 370 K и в магнитных полях до 70 кЭ, а также с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300 - 1000 K.

В работе установлено, что замещение атомов железа на атомы ванадия происходит во всем концентрационном диапазоне для систем $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{X}_8$. При замещении по катионной подрешетке для обеих систем наблюдается анизотропная деформация элементарной ячейки, а именно, уменьшение среднего межатомного расстояния в базисной плоскости с одновременным ростом межслоевых расстояний. Соединения Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. группа $P\bar{3}_121$) и имеют сверхструктуру типа 3C. Атомы железа и вакансии упорядочены $2a_0 \times 2a_0 \times 3c_0$. Составы V_7S_8 и V_7Se_8 изоструктурны, после медленного охлаждения индексируются в моноклинной сингонии со сверхструктурой 4C. Атомы ванадия и вакансии имеют упорядочения $(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0$. При малой концентрации ванадия ($y \sim 1$) происходит переход к состоянию с разупорядоченными вакансиями (к структуре 1C типа NiAs), а затем при дальнейшем увеличении концентрации V наблюдается формирование различных сверхструктур, вплоть до 4C.

Для выяснения влияния замещения на магнитные свойства соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{X}_8$ были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности образцов с разным содержанием ванадия.

Для незамененного образца Fe_7S_8 на температурной зависимости намагниченности наблюдается резкое изменение при температуре около 110 K, что хорошо согласуется с литературными данными [Kamimura, 1977] и связано со спиновой переориентацией от направления параллельно плоскости [001] к направлению почти перпендикулярно этой плоскости при охлаждении. В замещенных образцах эта аномалия не наблюдается, предположительно из-

за изменения магнитокристаллической анизотропии при замещении железа ванадием. В обеих системах $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ и $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$ замещение железа ванадием приводит к монотонному уменьшению температуры магнитного упорядочения, что очевидно связано с меньшим магнитным моментом атомов ванадия по сравнению с железом. Во всех соединениях с концентрацией ванадия до $y = 4$ наблюдается спонтанная намагниченность, что указывает на отсутствие полной компенсации магнитных моментов подрешеток и сохранение ферромагнитного порядка при замещении. При концентрациях $y > 5.5$ дальний магнитный порядок в соединениях отсутствует. В результате аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости для соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ в соответствии с законом Кюри-Вейсса была определена величина эффективного магнитного момента в расчете на формульную единицу, которая монотонно уменьшается от $15 \mu_B$ (для $y = 1$) до $10 \mu_B$ (для $y = 4$). В соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{X}_8$ с содержанием ванадия $y < 5$ при низких температурах ($T = 2 \text{ K}$) наблюдаются петли гистерезиса, характерные для ферромагнетиков. В области концентраций ванадия $y = 1 - 2$ соединения $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ обладают большой коэрцитивной силой до 11 кЭ , что, по-видимому, является следствием уменьшения намагниченности, вызванной замещением.

Полевые зависимости намагниченности для системы $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$ показали, что низкотемпературная намагниченность (при $T \sim 2 \text{ K}$) с ростом содержания ванадия также меняется немонотонно, в то время как для $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ результирующая намагниченность при замещении спадает монотонно. В соединениях системы $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$ наблюдается локальный минимум намагниченности в интервале концентраций от $y = 1$ до $y = 2$. Немонотонный характер изменения намагниченности с концентрацией ванадия в сульфидной системе может быть связан с тем, что распределение атомов ванадия в соседних катионных слоях является неравновероятным, аналогично тому, как это наблюдалось при замещении атомов железа титаном в сульфидах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ [Baranov, 2015]. Получены дан-

ные, свидетельствующие о более высокой степени разделения катионов разного сорта по соседним слоям при замещениях в сульфидах $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ по сравнению с селенидными $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ системами, которые возможно связаны с различием в степени локализации 3d электронных состояний из-за разницы в межатомных расстояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6), РФФИ (проекты 16-02-00480 и 16-03-00733).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Kazantsev V.A., Volegov A.S., Shishkin D.A. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ // *Physica B: Condensed Matter*. 2014. Vol.449. P.229–235
2. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Co}$) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Vol.27. P. 286003 (12pp).
3. Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T. Magnetic phase diagram of $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{S}_8$ and $(\text{Mn}, \text{Ti})\text{Sb}$ // *J. Magn. Magn. Mat.* 90&91. 1990. P.179-180.
4. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S // *Appl. Phys. Lett.* 88. 2006. P.012512.
5. Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe_7Se_8 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1982. Vol. 43. P. 305 – 309.
6. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transitions*. Vol. 78. N. 7–8, 2005, P. 547–567.